




**METAL COLLOIDAL SOLUTION COMPOSITION AND CONDUCTOR OR INK FOR FORMIN
SEMICONDUCTOR PATTERN COMPRISING IT AND METHOD FOR FORMING
CONDUCTOR OR SEMICONDUCTOR PATTERN**

Patent number: WO0218080
Publication date: 2002-03-07
Inventor: KATAOKA KAZUNORI (JP); NAGASAKI YUKIO (JP); SAKURA TAKESHI (JP)
Applicant: UPEPO & MAJI INC (JP); KATAOKA KAZUNORI (JP); NAGASAKI YUKIO (JP); SAKURA TAKESHI (JP)
Classification:
- **international:** **C09K11/08; H01L21/288; H05K3/10; H05K3/12; C09K11/08; H01L21/02; H05K3/10; H05K3/12; (IPC1-7): B22F9/00**
- **europaen:** C09K11/08; H01L21/288
Application number: WO2001JP06655 20010802
Priority number(s): JP20000235299 20000803

Cited documents:

 JP20001602
 EP0858854
 XP00294751

Report a data error here**Abstract of WO0218080**

A conductor or a semiconductor pattern formed on a semiconductive or nonconductive substrate by ejecting a solution, serving as a precursor of a conductor or a semiconductor and comprising a metal or composite metal oxide colloid produced by bonding a polymer compound having a function group exhibiting high physical or chemical adsorption to a metal or a metal oxide, as a protective agent, to one terminal or both terminals of a block copolymer comprising a hydrophilic block and a hydrophobic block, a compound curable upon irradiation with light, heat or electron beam energy, and a solvent, onto the surface of the substrate in a desired pattern by means of an ejector which can control ejection of an ink jet printer delicately and then irradiating a part of the substrate coated with the solution with light, heat or electron beam energy thereby hardening that part.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 3 月 7 日 (07.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/18080 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B22F 9/00 都中野区上鷺宮5丁目17-22 Tokyo (JP). 長崎幸夫 (NAGASAKI, Yukio) [JP/JP]; 〒278-0022 千葉県野田市山崎2641 東京理科大学内 Chiba (JP). 佐倉武司 (SAKURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒604-8304 京都府京都市中京区黒門通御池上ル織物屋町 212 ウベポ・アンド・マジ株式会社内 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06655
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 2 日 (02.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-235299 2000 年 8 月 3 日 (03.08.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ウベポ・アンド・マジ株式会社 (UPEPO & MAJI INC.) [JP/JP]; 〒604-8304 京都府京都市中京区黒門通御池上ル織物屋町 212 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片岡一則 (KATAOKA, Kazunori) [JP/JP]; 〒165-0031 東京
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL COLLOIDAL SOLUTION COMPOSITION AND CONDUCTOR OR INK FOR FORMING SEMICONDUCTOR PATTERN COMPRISING IT AND METHOD FOR FORMING CONDUCTOR OR SEMICONDUCTOR PATTERN

(54) 発明の名称: 金属コロイド溶液組成物およびそれを用いた導体または半導体パターン形成用インクならびに導体または半導体パターン形成方法

(57) Abstract: A conductor or a semiconductor pattern formed on a semiconductive or nonconductive substrate by ejecting a solution, serving as a precursor of a conductor or a semiconductor and comprising a metal or composite metal oxide colloid produced by bonding a polymer compound having a function group exhibiting high physical or chemical adsorption to a metal or a metal oxide, as a protective agent, to one terminal or both terminals of a block copolymer comprising a hydrophilic block and a hydrophobic block, a compound curable upon irradiation with light, heat or electron beam energy, and a solvent, onto the surface of the substrate in a desired pattern by means of an ejector which can control ejection of an ink jet printer delicately and then irradiating a part of the substrate coated with the solution with light, heat or electron beam energy thereby hardening that part.

[続葉有]

WO 02/18080 A1

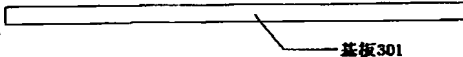


(57) 要約:

半導体性または非導電性の基板上の導体または半導体パターンは、親水性ブロックと疎水性ブロックからなるブロックコポリマーの片末端または両末端に金属または金属酸化物に対して物理的または化学的吸着性の高い官能基を有する高分子化合物が保護剤として結合してなる金属または複合金属酸化物コロイドと、光、熱または電子線エネルギーを照射することにより硬化し得る化合物と、溶媒とを含み、導体または半導体の前駆体となる溶液を、インクジェットプリンターなどの吐出量を微妙に制御できる吐出装置により基板表面に吐出して所望のパターン状に被覆し、基板を被覆する溶液部分に光、熱または電子線エネルギーを照射して硬化させることにより得られる。


A perspective view of a semiconductor device assembly. The diagram shows a substrate 101 with various components labeled: Ink tank opening 110, Pressure sensor 109, Resistor 105, Exhaust port 108, Carbide layer 107, Nozzle 102, Nozzle hole 101, Carbide layer 104, and Substrate 108.

(1)基板



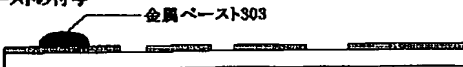
基板301

(2)スクリーンマスクのセット



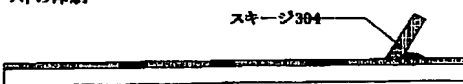
スクリーンマスク302

(3)金属ペーストの付与




金属ペースト303

(4)金属ペーストの印刷



スキージ304

(5)スクリーンマスクの除去、配線基板の完成



(1) 基板

(2) 金属膜の形成

(3) レジスト膜の形成

(4) レジスト膜の露光・現像

(5) 金属膜のエッチング

(6) レジスト膜の除去

基板401

金属膜402

レジスト膜403

明細書

金属コロイド溶液組成物およびそれを用いた導体または半導体パターン形成用インクならびに導体または半導体パターン形成方法

5

技術分野

本発明は、金属コロイド溶液組成物と該組成物を用いた工業材料の作製方法に関する。さらに詳しくは、触媒、電気材料、磁気材料、光学材料などに利用され得る、高度に分散された金属または金属酸化物コロイド溶液組成物、および該組成物により導体または半導体パターンを半導体または不導体基板上に形成させる方法に関する。

10

背景技術

コロイドは 1~500nm の大きさを有する微粒子であり、一般には溶媒に均一に分散した分散液として定義される。近年、金属コロイドは機能性材料としての応用が活発に研究されている。金属コロイドはバルク金属と異なり比表面積が著しく大きいため、通常の金属原子と異なる特異な挙動を示す。このような金属コロイドの性質を利用して触媒、電気材料、磁気材料、光学材料、センサーなどへの応用が期待されている。

15

しかしながら、一般に水溶性高分子や界面活性剤を保護剤とする金属コロイド溶液は保存安定性が悪く、特に電解質の存在下では保護剤がデハイドレーションを起こし、凝析するため不安定である。

20

界面活性剤あるいは高分子化合物が、金属コロイド溶液を安定化させる保護剤として用いられることは良く知られている。このような保護剤は金属粒子の表面に物理的あるいは化学的に結合し、粒子どうしを立体反発させることにより分散安定化させようとするものである。一般に界面活性剤より高分子の方が保護剤としての効果が優れていることが知られており、ゼラチン、アルブミンなどのタンパク質やポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子などを用いた金属コロイド溶液の調製方法が、例えば特開平 8-27307

25

30

に開示されている。

しかし、これらの開示されているいずれの従来技術のコロイド溶液も、親水性高分子あるいは疎水性高分子のいずれかのみを金属表面に結合せしめたものである。このため、溶媒はごく限られたものとなる。また、通常の高分子では末端の官能基の金属または金属酸化物に対する物理的または化学的吸着性が乏しく保存安定性が悪い。

近年、電子工業用基盤の配線の集積化に伴い、樹脂などの不導体や半導体基板に非常に寸法精度の高い微細配線を形成させることが非常に重要である。樹脂などの不導体表面に配線パターンを形成させる従来技術としては、以下の方法がある。

10 サブトラクティブ法と称される方法は、基板全面にまず金属箔を設け、所望とする部分に光硬化性樹脂をフォトレジストインクでマスクして、該金属を溶解する溶液に浸漬してマスクされていない部分の金属箔を溶解除去し所望とするパターンを得る。

また、アディティブ法と称される方法は、配線部分だけに無電解メッキして、回路パターンを形成するものである。例えば、光反応を利用したアディティブ法による回路パターンの作製方法としては、特開平 10-209586、特開昭 46-827、特開昭 48-20065、特開昭 48-24250、特開昭 48-24255 などがある。例えば、特開平 10-209586 はポリオルガノシラン膜に酸素存在下で所望とするパターン部に選択的に光照射を行い、光照射部に SiO 結合を持つパターンを形成し、次いで SiO 結合を持つパターン部のみを溶解させる溶剤を用いて、上記パターン部を溶解し、上記未照射部のオルガノポリシラン膜のみを基板に残した後、このオルガノポリシラン膜に酸素存在下に光照射を行って、オルガノポリシラン膜の表面に SiO 結合を形成し、これに銀塩を接触還元させて、銀導電層を形成させるものである。特開昭 46-827 は、還元性の金属塩の光酸化により塩化パラジウムの還元によるパラジウムの析出を光未照射部分にのみ起こさせるものであり、特開昭 48-20065、特開昭 48-24255、特開昭 48-24250 は、金属塩の光還元により生成する遊離金属を核として無電解メッキを行うものである。特開昭 58-222592 は、パターン部分にのみ触媒粒子を付着させた後、無電解メッキする方法である。しかし、これらは回路パターンの再現性や非

導電回路部での異常析出など種々の欠点があり、プリント基板の製造方法としては欠点が多く、改良の余地が多分にある。また、メッキの緻密性が低く、メッキのパラツキが極めて大きい、純粋な金属ではなく合金が形成される、などの問題がある。さらには貴金属塩量を増すと触媒コストが高くなる、基板との密着性が悪くなる、強度が低くなる、マイグレーションが起こるなどの問題がある。

上記のサブストラクティブ法やアディティブ法で述べた、所望とする部分以外の未反応の溶液は、未反応部分のみを溶解させる溶液により洗浄、除去しなければならない、という工程が生じる。

- 10 サブストラクティブ法やアディティブ法以外に、貴金属と光、熱または電子線硬化性の樹脂バインダーを混練したペーストをスクリーン印刷等により基板上に印刷し、樹脂バインダーを硬化させる方法によっても導体配線パターンを形成することができる。しかしながら、導電性ペーストの場合は、粒子を懸濁状態に保つために、高粘性でなければならない、スクリーン印刷できるように適度なブソイドプラスチック流動性とチクソトロピー流動性を兼ね備えてなければならず、さらにインクの有機および無機塩の成分を混合するにはロールミルなどによる物理的粉碎と混合を必要とし、このような方法で粉碎された該貴金属の粒子径は $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ であり、実質的にこれ以上の寸法精度および平滑性をもつ配線を形成させることは不可能である。実際には、メッシュサイズの大
- 15 20 25
- きさの限界や印刷後の液垂れなどのため、スクリーン印刷では $150 \sim 200 \mu\text{m}$ 以下の細線を印刷することは不可能である。また、ペーストインクにはチクソトロピー性があり、膜厚等などの作製再現性が悪く、さらにはスクリーン刷版、印刷機などの装置等が必要である。有機溶媒を含んでいるため、作業者の人体や環境への負荷が大きく、換気設備なども必要となる。さらに、印刷するためにはアートワークや印刷装置が必要であり、コストが高く、また、アートワークの作製に時間がかかり多品種・少量生産には不向きである。

また、回路基板に導電性高分子やグラファイト粒子を回路パターン状に付着させて導電化し、その上に銅を電気メッキする方法（特開平 7-58439，特開平 6-280089 など）や導体パネルなどメッキ下地層の回路境界領域にのみレーザ

一照射して回路部分を電氣的に独立させた上で、回路部分を電気銅メッキする方法（特開平 7-66533）があるが、いずれも特殊な電気メッキ装置を必要とする。

この他、真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリングなどの乾式メッキもあるが、十分な電気導電性の膜厚が得られないという欠点がある。

一方、従来の金属に代わる導電体として、種々の導電性高分子が合成され検討されているが、不溶不融性のため所望のパターンの配線を形成することが難しい、あるいはコストが高いという問題があり、実用化されている例は少ない。導電性高分子によって導電性高分子パターンを形成する方法の例は特開平 6-236712 に開示されている。この方法は、塩化鉄（III）などのピロールの酸化重合触媒となり、かつ光で還元され酸化性が失われる物質を溶液とし他の素材の表面に塗布するか、ポリマーなどに混合した組成物を薄膜またはフィルム、板状などに成形し、これにマスクパターンを密着させ、紫外光または可視光を照射することによって、光照射部分の酸化性を消失させ、ピロールを重合させなくするものである。しかし、この方法では導電性が低いため、金属電子回路としては用いることができないという問題点がある。

特開平 11-243273 は、導電線路としうる金属パターンを設ける方法において、外皮を保護コロイドとする金属コロイドを前駆体として基体上に薄膜として堆積し、次いでこの表面に空間選択的な光照射を行って該外皮を分解もしくは破壊して金属薄膜とし、次いで非露光部の金属コロイドを除去することを特徴とする金属配線の形成方法を提供している。この方法は当該金属の外皮であるテトラアルキルアンモニウム塩やエチレンオキシドをレーザーなどにより破壊せしめ、かつ金属同士を融合させなければならない。この方法では、外皮となる化合物をレーザーなどにより破壊するときに、金属が酸化されてしまうという欠点がある。さらには、外皮としてテトラアルキルアンモニウム塩を用いたコロイドは分散安定性が悪く、特に電解質の共存下では外皮がデハイドレーションされ凝集してしまう。末端に、金属に対する吸着性が高い官能基を有しないエチレンオキシドを用いた場合では、同様に保存安定性が悪い。

発明の開示

本発明の目的は、非常に分散安定性の優れた金属コロイド溶液組成物と微量吐出技術を用いることにより、レジストによる被覆や剥離などの煩雑な工程を不要とし、半導体または不導体基板に非常に寸法精度の高い微細な導体または半導体配線パターンを簡便に形成させる方法を提供することである。

本発明は、一般式、X-HLS-HBS-Y, X-HBP-YまたはX-HLP-Y [式中、HLSは親水性セグメント、HBSは疎水性セグメント、HBPは疎水性セグメント、HLPは親水性セグメントを表し、X, Yはそれぞれ水素、アルキル基、フェニル基、メルカプト基、シラノール基、金属アルコキシ、アルコキシ基、スルフィド基、アセチル基、アセタール基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、オキソ基、チオオキソ基、ヒドロペルオキシ基、アミノ基、イミノ基、ヒドラジノ基、カルボキシ基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基、オキシカルボニル基、ハロホルミル基、カルバモイル基、ヒドラジノカルボニル基、アミジノ基、シアノ基、ニトリロ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、メタクリロイル基、アリル基を有するアルキル基、活性エステルアジド基、ピオチン基、オリゴ糖、アミノ酸、ビニルベンジル基、メタクリロイル基、アクリロイル基またはこれらの誘導体を表す] で表される高分子保護剤が、金属、複合金属酸化物、少なくとも2種類の金属からなる固溶体またはコア・シェル構造をもつ金属クラスターの表面に吸着してなる分散安定化された微粒子を少なくとも1種類含むことを特徴とする金属コロイド溶液組成物に関するものであり、また、本発明の導体または半導体パターン形成用インクは、前記コロイド溶液組成物からなるものである。

本発明の金属コロイド溶液組成物における金属または金属酸化物などのコロイド粒子の粒子径は直径 1~1000nm, 好ましくは 1~500nm, さらに好ましくは 1~100nm の範囲である。金属コロイド粒子を調製する方法は特に限定されるものではなく、一般的な化学的方法または物理的方法などを用いることができる。

化学的方法は粒子径の揃った微粒子を調製することができ、微細配線を形成

するための前駆体を調製するのに適している。化学的方法は、金属イオンの還元後、金属原子を凝集させるか、あるいは結晶化させる方法である。化学的方法による金属コロイド粒子の調製法には、真空中あるいはガス中で還元する乾式-還元法、および溶媒中で還元する湿式-還元法がある。湿式法が一般的には装置が単純で操作が容易であるため好ましい。湿式法では金属塩を還元して原子価零の金属を得ることができる。

湿式-還元法により調製されたコロイドは、他の方法のものと比べて粒径が小さく、また粒径分布も狭い均質な金属コロイド粒子が得られるため、特に好ましい方法である。

還元法を用いてコロイド溶液を調製する場合は、イオンを還元した後に高分子保護剤を添加してもよく、また高分子保護剤を予め溶媒に溶解させておき高分子保護剤の共存下でイオンを還元してもよい。後者の場合、イオンが還元されて金属原子となる過程において、金属原子表面に疎水性相互作用により高分子鎖の疎水性部分がトレインとして粒子の表面に物理吸着もしくは化学吸着する。金属原子に吸着した高分子保護剤の立体反発作用により、コロイドの過剰な凝集が抑制され、高分子保護剤の親溶媒性部が溶媒中に広がって分散する。

還元法で用いる溶媒としては、水、アルコール、エーテル、エステル、塩化炭化水素、アミンなど、またはその混合溶媒で金属塩を溶解しうるものであれば特に限定されないが、例えば水、メタノール、エタノール、2-プロパノール等の温和な還元性を有する低級脂肪族アルコール類が好適に用いられる。特に水、メタノール、エタノールが好ましく、さらに好ましくは水、水とメタノールの混合物、または水とエタノールの混合物等である。このような還元法を用いてコロイドを調製する例として、銀、金、銅の塩を用いて、ポリビニルピロリドンやポリビニルアルコールを高分子保護剤としてコロイドを調製する方法が開示されている (Journal of Applied Polymer Science 44 号 p.1003 1992 年, Chemical Society Japan 59 号 p.367 1986 年, Journal Colloid and Interface Science 156 号 p.240 1993 年)。

金属としては、原理的には全ての金属を用いることが許されるが、好ましくは遷移金属であり、さらに好ましくは、周期表第 8 族-第 11 族の遷移金属が

好ましい。最も好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、金、白金、銀である。また、レニウムも好ましく用いることができる。

本発明におけるコロイド化合物の金属塩および金属の酸の種類は特に限定されないが、溶媒に対する溶解性が高いことが必要であり、ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、無水酢酸塩、硫酸塩、酢酸塩などが挙げられる。このうち、硝酸塩、塩酸塩がとりわけ好ましく用いられる。適する金属塩は、例えば塩化白金酸、塩化金酸、硝酸銀、塩化ロジウム、塩化パラジウム、塩化ルビジウム、塩化銅、塩化鉄、無水酢酸パラジウム、硫酸銅等が挙げられる。金属塩を 2 種以上の混合物として用いて、合金の金属コロイドを調製することも可能である。例えば、銅／白金、銅／パラジウムのバイメタリック金属コロイドの調製方法が開示されている（JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE CHEMISTRY A p.1225 - 1238 1990 年、CHEMISTRY LETTERS p.1611 - 1614 1993 年）。

コア・シェル構造を形成し得る金属の例としてはCdSe/ZnS, Au/Pt, Pt/Pd, Cu/Pdなどがある（Chemical Review 87号 p.877 1987年, Journal of American Chemical Society 112号 p.1327 1990年）。

金属塩の還元操作は化学的な方法、光化学的、熱分解法、電気化学的方法、超音波法などがある。化学的な方法では適当な還元剤と接触させることで行われ、一般的に還元剤と金属は、ほぼ化学量論量で混合して行われる。還元剤は無機還元剤であっても有機還元剤であってもよい。還元剤の例としてはホルムアミド、水素、アルコール、ホルムアルデヒド、クエン酸ナトリウム、ヒドラジン、アルキルボラン、硼素化合物または尿素などが挙げられ、特にアルコール類は上記の塩の溶解性が高く溶媒としても機能するので好ましい。硼素化合物の例としては、硼化水素ナトリウム、硼化水素リチウムがあり、硼化水素ナトリウムが非常に好ましい。還元は通常、酸または塩基の添加を行わず高分子の存在下で行われる。還元溶液の全固形物質の割合は、一般的に 10-40 重量%、好ましくは 15-30 重量%、最も好ましくは 15-25 重量%である。本発明のコロイド溶液組成物は、その固形分中に 0.5-50 重量%の金属粒体を含有す

ることが好ましい。より好ましくは 1-30 重量%, 特に好ましくは 5-20 重量%の金属粒体を含むものである。また、前記組成物の固形分中の高分子の割合は、一般的に 50-99.5 重量%, 好ましくは 70-99 重量%, 最も好ましくは 80-95 重量%である。

- 5 光化学的な還元方法は、高エネルギー放射線、可視光線、 γ 線、特に紫外線を金属塩溶液に照射することによって行われる。

一方、物理的方法によるコロイドの調製は、例えば真空蒸着により金属ナノ粒子をつくり、低温でトラップした後、高分子保護剤で安定化して調製バルク金属を機械的に粉碎して微粒子化する方法であり、微粒子化に限度があり、また粒子径の分布も広いものとなることが多い。特に、展性および/または延性が高く、物理粉碎によって微粒子化しにくい金や白金などは前者の化学的方法によって調製する方が好ましい。

10

物理的方法によるコロイドの調製においては、金属を微粒子粉碎した後に前述の高分子保護剤を添加してもよく、また高分子保護剤を予め溶媒に溶解させておき粉碎しても構わない。

15

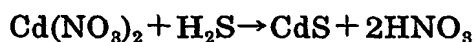
コロイド調製方法には上記のような化学的方法や物理的方法がある。そのいずれにおいても、高分子保護剤は疎水性相互作用により、高分子鎖の疎水性部分がトレインとして粒子の表面に吸着し、高分子鎖中の親溶媒性部がループまたはテールとなって、溶媒中に広がって、安定に分散し得る。

- 20 本発明の実施においては、一般には還元法などの化学的方法によって高分子保護剤の共存下で調製する方法は、生成するコロイド粒子の数平均粒子径が小さく、粒径分布が狭く、かつ分散安定性が高いため好適である。還元操作において高分子保護剤が還元されて、保護剤としての機能を損なうような場合には、イオンの還元操作後に高分子保護剤を添加しても構わない。

- 25 金属酸化物コロイドの金属酸化物の例としては、 α - Al_2O_3 , γ - α - Al_2O_3 , α - AlOOH , γ - AlOOH , α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, BeO , CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , Cr_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 , α - FeOOH , γ - FeOOH , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, HgO , NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, PuO_2 , SiO_2 , ThO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 .

V_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , La_2O_3 , $Ca_{0.5}La_{0.5}TaO_{2.5}N_{1.5}$ などが挙げられる。これらのコロイド調製方法は Accounts of Chemical Research 14 号 p.22 1981 年, Advances in colloid and interface science 28 号 p.65 1987 年, Langmuir 2 号 p.12 1986 年, および Colloids and Surfaces 19 号 p.337 1986 年, Journal of Colloid and Interface Science 26 号 p.62 1968 年, 日本化学会誌 87 号 p.118 1966 年などに開示されており, 本発明においても同様な方法で調製可能である。

半導体 CdS , GaS , $InAs$, InN , PbS , TiO_2 および SiO_2 などの半導体化合物のコロイドは, 例えば高分子保護剤の存在下で, 硝酸カドミウム水溶液に硫化水素ガスを通し, 例えば下記反応式



に示す反応を用いて調製することが可能である (Chemical Review 87 号 p.877 1987 年)。また, Journal of American Chemical Society 112 号 p.1327 1990 年や Journal of Physical Chemistry 96 号 p.329 1994 年に記載の方法を用いてもよい。

本発明の, X-HLS-HBS-Y, X-HBP-Y または X-HLP-Y が高分子保護剤として金属, 複合金属酸化物, 少なくとも 2 種類の金属からなる固溶体, またはコア・シェル構造をもつ金属クラスターの表面に吸着してなる分散安定化された微粒子のコロイドは前述の方法で調製することができる。

前記高分子保護剤における親水性セグメント HLS および親水性セグメント HLP は, 好ましくはポリエチレングリコール, ポリプロピレングリコール, ポリビニルアルコール, ポリ(メタ)アクリル酸, ポリビニルピリジン, ポリビニルピロリドン, ポリアクリルアミド, ポリジメチルアクリルアミド, ポリメチルビニルエーテル, これらの共重合体またはこれらの誘導体であり, また疎水性セグメント HBS および疎水性セグメント HBP は, 好ましくはポリラクチド, ポリグリコリド, ポリ(ブチロラクトン), ポリ(バレロラクトン), ポリプロピレングリコール, ポリ(α -アミノ酸), ポリメチルメタクリレート, ポリエチルメタクリレート, ポリスチレン, ポリ(α -メチルスチレン), ポリイソブレン, ポリブタジエン, ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ

酢酸ビニル、これらの共重合体またはこれらの誘導体である。また好ましくは、前記高分子保護剤がポリエチレングリコールの片末端または両末端にアミノ基、メルカプト基、シラノール基、アセチル基、アセタール基またはこれらの誘導体が結合してなるものである。

- 5 従来の金属コロイド調製方法においては、高分子保護剤は親水性あるいは疎水性のみのいずれかに限定されており、調製時あるいは調製した金属コロイド微粒子を再分散させる溶媒は同コロイドを調製したときの親水性溶媒もしくは疎水性溶媒かのいずれかに限定される。しかしながら、本発明においては、高分子の親水性および疎水性の各ブロックの重合度を調整するだけで、様々な溶媒に対して、分散安定なコロイド溶液を得ることができるものである。

- 本発明は従来技術の欠点を鑑みて、上記の分散安定なコロイド組成物を用いて寸法精度が高い微細な配線を様々な材質の基板に形成する方法を考案するに至った。すなわち、本発明によれば、含まれる金属、金属酸化物、導電性高分子または導電性コロイドを数 nm 距離で接近させる、もしくは接触させることが可能であり、非量子的あるいは量子的な電子移動による導電性が発生し得るものとなる。

- 同重量の金属を用いた場合、粒子径が小さい方が比表面積は大きくなる。このことによって、粒子どうしの接触点が多くなり、また同時に接触面積が大きくなる。また、上記の方法によって調製したコロイド粒子のサイズは 50nm 20 ないし 100nm 以下であって量子的な伝導も生じる。その、導電性は、各化合物の配合比を変化させることにより、好適にすることができる。さらに、必要であればドーパントを予め溶液中に添加しておくことができる。酸化数がゼロの金属に本発明の高分子保護剤が結合してなる分散安定化された金属コロイド溶液を、インクジェットなどの吐出量を微妙に制御可能な装置により、該コロイド溶液を基板上に被覆し堆積させ、該コロイド溶液に含まれる導電性高分子 25 の前駆体とともに硬化させるにより導電性が高くかつ力学的強度の高い配線を得ることができる。

該コロイド溶液には導電性高分子の前駆体の代わりに特開平 7-165892 や特開平 6-313038 のような導電性金属コロイドを用いても高い導電性の配線を得

ることが可能である。

金属としては、原理的には全ての金属を用いることが許されるが、好ましくは遷移金属であり、さらに好ましくは、周期律表第 8 族—第 11 族の遷移金属が好ましい。最も好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロ
5 ジウム、レニウム、イリジウム、パラジウム、金、白金、銀である。

本発明において導体または半導体パターンの形成に用いるコロイドは前述の方法などで調製した鉄、マンガン、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、モリブデン、タングステン、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、金、ゲルマニウム、錫、ガリウム、インジウムなどであって、
10 好ましくはパラジウム、金、銀、ニッケルまたは銅からなるコロイドである。

また、前述のような酸化数がゼロ以外の金属酸化物コロイドであってもよい。酸化物であっても、還元剤または電気的還元により還元し酸化数をゼロにできることは周知のとおりである。また、金属酸化物は前記金属の酸化物である。また、半導体である硫化カドミウム、酸化チタン、酸化ケイ素も前記金属あ
15 るいは金属酸化物として用いてもよい。

銀は一般的にマイグレーションによる電気物性の変化をきたすことが知られており、このため他の金属あるいは金属酸化物と混合して用いることがある。このような態様としては複数の金属コロイドあるいは金属酸化物コロイドを混合して合金からなるコロイドを用いてもよく、それらの固溶体からなるコロ
20 イドであってもかまわない。さらに、混合物を焼結させて、合金あるいは固溶体としてもよい。例えば、銀／パラジウム、銀／白金、白金／金／銀である。

また、化学安定性などを目的として合金のコロイドを利用してもよい。例えば、単独の銅微粒子コロイドは酸素と反応しやすく、不安定であるがパラジウムなどの貴金属と合金化すると安定になる。

25 本発明のコロイド溶液組成物における高分子保護剤の分子量は 100 以上ものを用いることができ、好ましくは 100~100000、より好ましくは 200~20000 程度である。

また、本発明のコロイド溶液組成物および導体または半導体パターン形成用インクには、アルコール、界面活性剤、防腐剤およびキレート剤の少なくとも

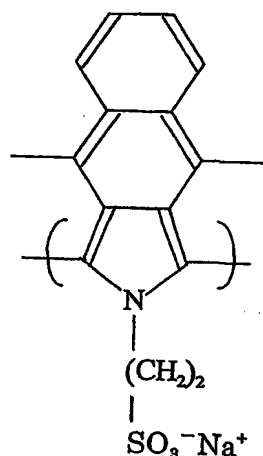
1 種類を含むことができる。具体的にはジエチレングリコール，トリエチレングリコール，テトラエチレングリコール，ジプロピレングリコール，トリプロピレングリコール，ポリエチレングリコール，ポリプロピレングリコール，エチレングリコール，プロピレングリコール，トリメチレングリコール，ブチレングリコール，1,2,6-ヘキサントリオール，ヘキシレングリコール，グリセリン，エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル，ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル，トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル，トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル，テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等であって、アルコール類を 0.1～45 重量%，好ましくは 1～40 重量%添加してもよい。また、一般にインクに使用される防腐剤，キレート剤を 0.01～2.0 重量%程度添加してもよい。防腐剤の例としては、塩化イソチアゾロンや安息香酸メチルを用いることができる。

15 本発明のコロイド溶液組成物および導体または半導体パターン形成用インクの溶媒は特に限定されるものではなく、水、アルコール、エーテル、エステル、塩化炭化水素、アミンなどおよびそれらの混合溶媒などのコロイドの分散性の高い溶媒を好適に用いることができる。

20 また、本発明のコロイド溶液組成物および導体または半導体パターン形成用インクは、光、熱または電子線エネルギーを照射することにより重合反応を起こし硬化し得る硬化性化合物または熱可塑性樹脂を含むことができる。光、熱または電子線エネルギーを照射することによって硬化しうる化合物は、半導体または不導体基板上に被覆された後に、光、熱または電子線エネルギーを照射することによって硬化し、前記硬化性化合物が硬化した後、導電性高分子となる。この場合、コロイド溶液組成物および導体または半導体パターン形成用インク中には、前記導電性高分子の電子伝導性を向上させるドーパントまたは重合硬化物の前駆体の重合促進剤を含むこともできる。

25 また、本発明のコロイド溶液組成物および導体または半導体パターン形成用インクは、導電性コロイドおよび溶媒に可溶な導電性高分子を含むこともできる。前記溶媒に可溶な溶解性を有する導電性高分子は外部ドーパント型のもの

でも、セルフドーパント型のものであっても良い。具体的には、下記式



に示されるポリ（ナフト〔2, 3-c〕ピロール-1,3-ジイル-2-イル-（2'-エタンスルホン酸ナトリウム））などを用いることができる。

本発明のコロイド溶液組成物における高分子保護剤の高分子の末端 X および Y は、水素、アルキル基、フェニル基、メルカプト基、シラノール基、金属アルコキシ、アルコキシ基、スルフィド基、アセチル基、アセタール基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、オキシ基、チオキシ基、ヒドロペルオキシ基、アミノ基、イミノ基、ヒドラジノ基、カルボキシ基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基、オキシカルボニル基、ハロホルミル基、カルバモイル基、ヒドラジノカルボニル基、アミジノ基、シアノ基、ニトリロ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、メタクリロイル基、アリル基を有するアルキル基、活性エステルアジド基、ビオチン基、オリゴ糖、アミノ酸、ビニルベンジル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、またはこれらの誘導体などであって、反応を阻害しないコロイドの分散安定性が高い好適なものを選べばよい。

前記金属コロイドを形成する高分子保護剤の片末端がメルカプト基の場合、金属または金属酸化物はメルカプト基により吸着され得る、鉄、マンガン、クロム、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、亜鉛、パラジウム、モリブデ

ン、タングステン、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、金、ゲルマニウム、錫、ガリウム、インジウムであって、好ましくは金、銀、アルミニウムである。

5 また、前記金属コロイドを形成する高分子保護剤の片末端がシラノール基の場合、金属または金属酸化物はシラノール基により吸着され得るものであって、好ましくはパラジウム、硫化カドミウム、酸化チタン、酸化ケイ素である。シラノール基に吸着される該金属酸化物として酸化チタンを用いた場合は、前記コロイド溶液をスピンコート法、ディッピング法、キャスト法、真空蒸着法、
10 ラングミュアー・プロジェクト法などの方法により薄膜を形成させることによって、光触媒としての機能を有する薄膜を形成させることができる。前記物理的形状は薄膜でなくとも線状であっても構わない。

細線状の配線の形成には数 p1 (ピコリットル) の非常に微妙な吐出制御が可能なインクジェットプリンターを用いることができる。さらにはキャピラリー電気泳動分析装置に用いられるような吐出装置を用いることも可能である。

15 高い導電率を得るためには、金属粒子どうしが接近、さらに好ましくは接触していることが必要である。そのためには、導電性の低下をきたす有機化合物の金属に対する量を低減あるいは除去することが望ましい。しかしながら、金属あるいは金属酸化物に対する有機化合物の量が少なすぎると十分な機械的強度が得られず、また基板への密着性も低下する。導電性物質の有機化合物に対する量 ε は、パーコレーション理論における臨界体積分率 ε_c 以上、つまり $\varepsilon > \varepsilon_c$ であることが好ましい。

溶媒揮発後に残留する有機化合物に対する金属または金属酸化物の重量は重量比として、10%~100%であって、好ましくは、40%~100%である。

25 また、前記金属または金属酸化物微粒子の濃度は臨界ミセル濃度以上であればよく、溶媒に対して重量比で 5%以上、好ましくは 20%以上、最も好ましくは 50%以上である。

必要であれば、光、熱または化学処理により、残存する有機化合物の一部あるいは、全てを分解または除去することにより導電性パスの数を増やすことができる。例えば、銀ペーストの代替として用いる場合、有機化合物物の金属に

対する重量百分率は 90%以下であって、好ましくは 80%以下であって、さらに好ましくは 30%以下である。有機化合物は加熱などの方法によって低減あるいは除去することができることは周知のとおりである。無酸素状態で加熱することにより、金属が酸化物となるのを防ぐことができる。加熱は、200℃、
5 好ましくは 500℃、さらに好ましくは 800℃程度以上である。

本発明のコロイド溶液組成物および導体または半導体パターン形成用インクには、光、熱または電子線エネルギーを照射することにより重合反応を起こし硬化し得る硬化性化合物または熱可塑性樹脂を含むことができるが、前記硬化性化合物としては、紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂および電子線硬化性樹脂
10 などをを用いることができる。

紫外線硬化樹脂には、光重合性プレポリマー、光重合性モノマー、光開始剤、増感剤などが含まれる。光重合性プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリオールアクリレートなどを用いることができる。

15 光重合性モノマーとしては、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリル酸、イソブチルアクリレート、トリブチルアクリレート、ラウリル・トリデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニル
20 オキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エキトシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレートなどの単官能アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ
25 ジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレートなどの二官能アクリレート、トリメチロー

ルプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、などの三官能アクリレート、ジペンタエリストールヘキサアクリレート、トリアリルイソシアヌアクリレートなどの多官能アクリレートを用いることができる。

光開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベン

- 5 ジル、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-ジメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイドなどを用いることができる。増感剤とし
- 10 ては、ベンゾインイソプロピルエーテル、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリエチルアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを用いることができる。

電子線硬化型樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、末端ビニルエステル類、不飽和ポリエステル/N オキソ炭化水素置換アクリルアミド、ハロゲン含

15 有オレフィン型不飽和ポリエステル、アルキドレジン、変性ポリエステルとブレンド、不飽和ポリエステル、アクリル化エポキシ大豆油アミン、エポキシエステルエステル/飽和アルキド、塩素化パラフィンとアクリレート、アクリル酸/油、エポキシ、ポリオールカルバメート/不飽和モノマー、ポリエステル型オリゴ(メタ)アクリレート、グリシドールのリニアコポリマー、芳香族ポ

20 リスルホン、ジアクリレート類、不飽和オレフィン/ウレタン基をもつ不飽和オレフィンがある。線量減少剤としてシリコンカーバイド、不飽和ホスホリックエステル、金属酸化物や水酸化物を添加してもよい。不活性雰囲気下でのビニルモノマーや重合性ビニルエステルレジンなどの場合には、2-オキサゾリン、グアニジンなどを加えてもよい。

- 25 電子線架橋樹脂としては、ポリグリシジルメタクリレート(PGMA)、ポリグリシジルメタクリレートジエチルアクリレート、ポリグリシジルメタクリレートのマレイン酸付加物、クロルメチル化ポリスチレン、ポリジアリルオルソフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、ポリエチルアクリレート- α -クロロアクリロニトリル、ポリスチレンテトラチオフルバレン系、ポリメチルメタ

クリレートアクリル酸系などがある。

さらに、熱硬化性樹脂としては、エポキシ、フェノール、ポリイミド、ウレア化合物を用いることができ、基板との密着性などの必要特性に応じて適切なものを選べばよい。

- 5 また、熱可塑性樹脂としては、一般的なアクリル系化合物やポリエステル系化合物を用いることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、高分子保護剤のプロトンNMRの測定結果を示すチャートである。

- 10 図 2 は、金属コロイドのTHF溶液中でのUV吸収スペクトルのグラフである。

図 3 は、3 回遠心操作後の金属コロイドのUV吸収スペクトルのグラフである。

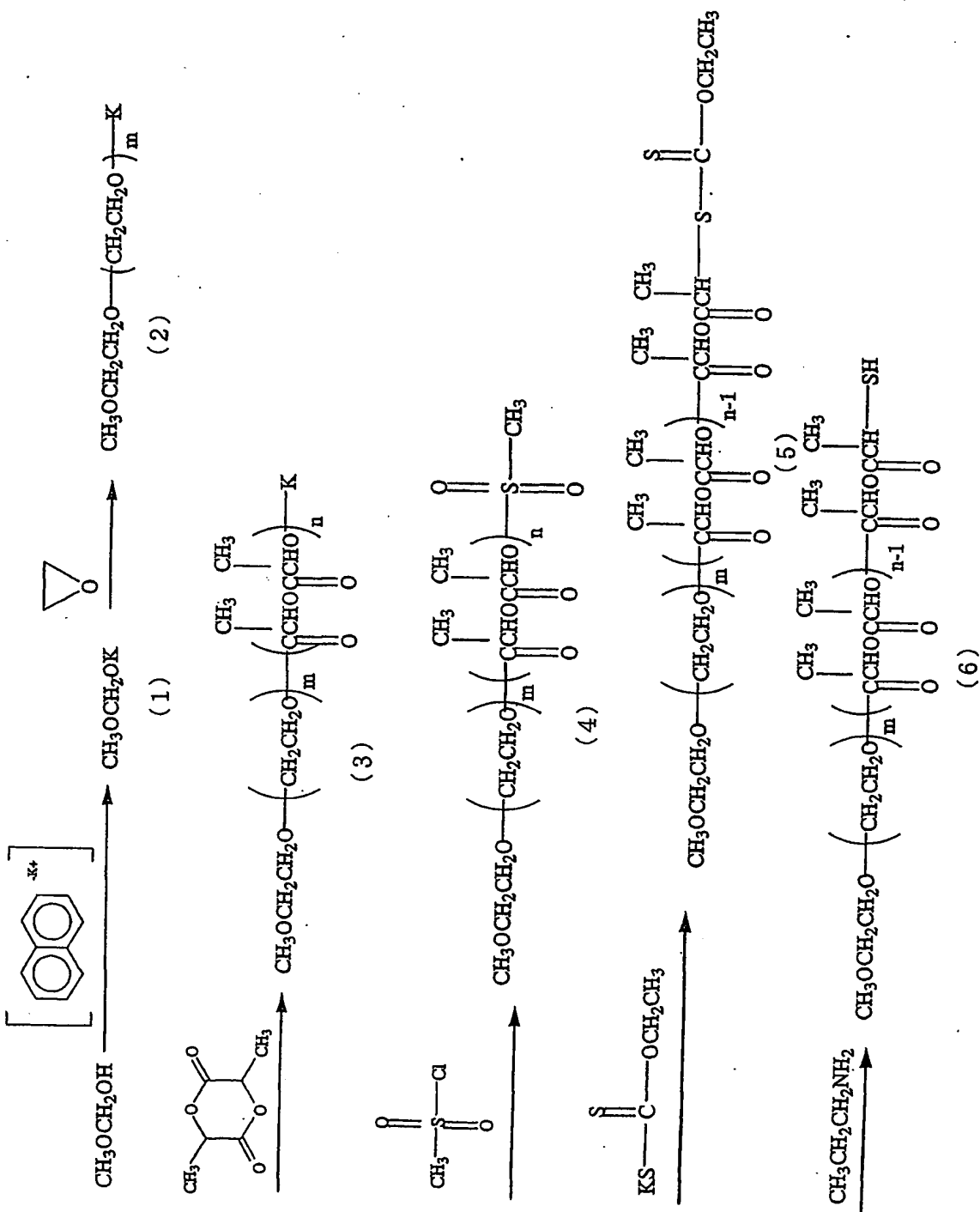
図 4 は、PEG化銀微粒子のゼータ電位測定結果を示すチャートである。

15

発明を実施するための最良の形態

(実施例 1)

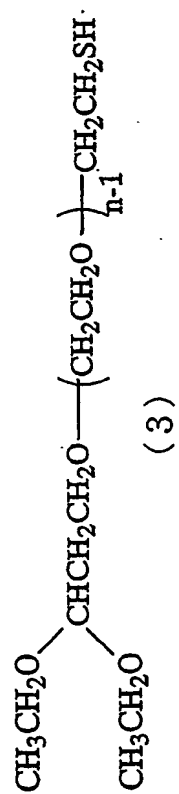
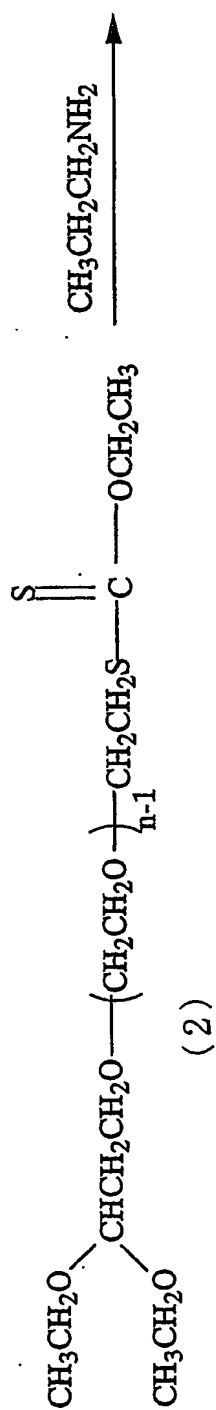
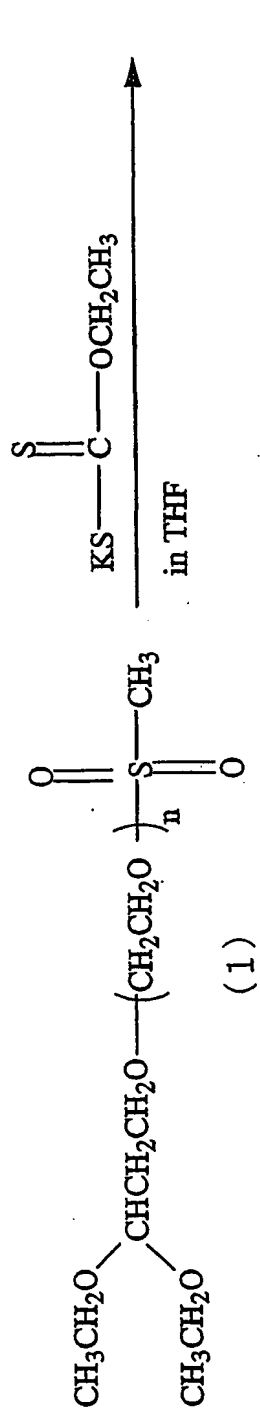
- アルゴン雰囲気下、500mL フラスコ中にテトラヒドロフラン (THF) 300mL、2-メトキシエタノール 0.76mL (10mmol) およびカリウムナフタレンの THF 溶液 (2ml/L) 0.6mL を加えて 5 分間攪拌した。この溶液に冷却エチレンオキシド 53g を加えて、25℃で 48 時間攪拌しながら、重合させた。ついでこの反応溶液に D,L-ラクチド 58g を加えて、2 時間攪拌した。そして、塩化メチルスルホニルを 54g 加えて、さらに 24 時間攪拌した。ジチオ炭酸 O-エチルカリウムと室温で 3 時間反応させることによって下記反応式中に示すポリマー(5)を得た。その後、同じく THF 中でプロピルアミンとの反応によって下記反応式中に示す、末端にメルカプト基を有するポリマー(6)を得た。
- 20
- 25



前記の方法により合成したポリマー(6) ($M_n = 3600$) 10g および硝酸銀 3.75g を水／イソプロピルアルコール混合溶媒（水／イソプロピルアルコールは重量比で 1／1）270g に溶解させ、25℃で 5 時間攪拌した。次いで、これに 5 硼化水素ナトリウム 1.0g を添加して、黄褐色のコロイド溶液を調製した。遠心分離（重力加速度 $42,000 \times 9.8 \text{m/sec}^2$, 30 分）して過剰の高分子保護剤を除去した。さらに、中京油脂製硬化性樹脂 K-558 を 0.3g および K-558 用硬化剤を 0.002g 添加した。これをエプソン製インクジェットプリンタ MJ8000C で基板上に吐出し、前記溶液からなる細線状のキャストフィルムを該基板上に被覆させた。次いでこの基板を 150℃×15 分間加熱してキャスト膜を硬化させ、導体配線パターンを形成した。この導体配線パターンの体積抵抗値を測定した。また、このコロイド溶液組成物を基板上にドクターブレードでコーティングして、同様に乾燥して硬化させた。

（実施例 2）

開始剤に 3, 3-ジエトキシ-1-プロパノール、停止剤に塩化メチルスルホニルを用いてアセタール基とメチルスルホニル基を有する；下記反応式中に示すヘテロ二官能性 PEG (1) をアニオン重合により合成した。さらに、THF 中でジチオ炭酸 O-エチルカリウムと室温で 3 時間反応させることによって下記反応式中に示すポリマー (2) を得た。その後、同じく THF 中でプロピルアミンとの反応によって末端にメルカプト基を有する、下記反応式中に示すヘテロ二官能性 PEG (3) を得た。



前記の方法により得られた上記反応式中に示すポリマー(1)~(3)のプロトン NMR の測定結果を図 1 に示した。

また、前記の方法により合成した Acetal-PEG-SH ($M_n = 3200$) 10g および硝酸銀 3.75g を精製水 270g に溶解させ、25℃で 5 時間攪拌した。次いで、
5 これに硼化水素ナトリウム 1.0g を添加して、黄褐色のコロイド溶液を調製した。遠心分離 (重力加速度 $42.000 \times 9.8 \text{m/sec}^2$, 30 分) して過剰の Acetal-PEG-SH を除去した。遠心分離後の残った溶液を THF 3mL 上に滴下し、攪拌した。これらのサンプルについて吸収スペクトルを取り、特性解析を行い、結果を図 2 に示した。このポリマーを用いた銀粒子の調製においては、遠心分離
10 後、THF 溶液に再分散させたときの UV-vis スペクトルから、末修飾の銀粒子の UV スペクトル(b)は、粒子の凝集に基づく波長 500nm 以上の大きな吸収ピークを示していることが確認できた。Acetal-PEG-OH(c)は、末修飾の銀粒子の UV スペクトルのように波長 500nm 以上に大きなピークを持たなかったものの、全体的にピークが高波長側へシフトし粒子分散が多少不安定化して
15 いることが確認された。また、遠心操作後、pH3 の水溶液中に再分散させた時も Acetal-PEG-SH(a)のみが非常に安定であり、ベンゼンを用いた凍結乾燥後の再分散性もよいことが確認できた。また、図 3 に示すように、遠心分離 3 回操作では末端修飾のない PEG 及び水酸基末端 PEG ではその吸光度が減少していることから、凝集により溶液から分離されているのに対し、メルカプ
20 ト末端 PEG では強い強度を保ち、安定化が確認された。さらに、通常の銀微粒子の水溶液分散系では粒子表面を正に荷電させることによりそのチャージ反発により分散安定化させているのに対し、図 4 に示すように、PEG 化銀微粒子ではその表面に全くチャージがないことがゼータ電位測定により確認された。

25 このコロイド溶液に水溶性光重合性単量体 (メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチルを 0.3g および光重合開始剤 4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン を 0.01g 加えた。これをエプソン製インクジェットプリンタ MJ8000C で基板上に吐出し、前記溶液からなる細線状のキャストフィルムを基板上に被覆させた。次いでこの基板上的キャスト

膜を含む部分を遠赤外線にて乾燥せしめて室温まで冷却した後、アイグラフィックス社製メタルハライドランプ MO3-L21（ランプ出力 80W/cm²）を用いて 10 分間紫外線照射を施し光重合させ、導体配線パターンを形成した。この導体配線パターンの体積抵抗値を測定した。また、このコロイド溶液組成物を

5 基板上にドクターブレードでコーティングして、同様に乾燥して硬化させた。

（実施例 3）

HAuCl₄ 660ml（1.68mmol）および実施例 2 と同様にして得られた Acetal-PEG-SH 1.5g を精製水 40g に溶解した。クエン酸ナトリウム 1.50g（5.11mmol）を添加し 80℃で 5 時間、加熱攪拌し金コロイド溶液を調製した。

- 10 このコロイド溶液にポリ（ナフト[2, 3-c]ピロール-1,3-ジイル-2-イル-（2'-エタンスルホン酸ナトリウム））を 0.1g 加えて、エプソン製インクジェットプリンタ MJ8000C で基板上に吐出し、前記溶液からなる細線状のキャストフィルムを該基板上に被覆させた。次いでこの基板上のキャスト膜を含む部分を遠赤外線にて乾燥せしめて、導体配線パターンを形成した。この導体配線パターンの体積抵抗値を測定した。また、このコロイド溶液組成物を基板上にドク
- 15 ターブレードでコーティングして、同様に乾燥して硬化させた。

（実施例 4）

白金酸六水和物 10.0g（19.3mmol）と硫酸銅五水和物 3.0g（12.0mmol）を 300g の水／エタノール／グリセリン混合溶媒（水：エタノール：グリセリン

20 は重量比で 10：10：1）に溶解させ（CH₃CH₂O）Si-（CH₂）₅-PEG-COOH（Mn = 3200）40g を添加し、1 時間攪拌した。次いで硼化水素ナトリウム 0.5g を添加し窒素パージしながら 50℃で 5 時間、加熱攪拌して Pd/Cu 合金コロイドを調製した。このコロイド溶液にジエトキジエチルアミノシランを 0.6g 加えて、エプソン製インクジェットプリンタ MJ8000C で半導体基板上に吐出

25 し、前記溶液からなる細線状のキャストフィルムを基板上に被覆させた。24 時間室温にて乾燥させた後、恒温乾燥機で 40℃にて 72 時間乾燥させ、導体配線パターンを形成した。この導体配線パターンの体積抵抗値を測定した。また、このコロイド溶液組成物を基板上にドクターブレードでコーティングして、同様に乾燥して硬化させた。

(比較例 1)

日本アチソン製導電性銀ペーストインク ED975SS をステンレス製 400 メッシュのスクリーン刷版を用いて、基板上に配線パターンを印刷し、135℃×60 分硬化させた。作製した銀ペースト導線の体積抵抗値を測定した。

5

以上、実施例 1～実施例 4 および比較例 1 の配線パターンの線幅をキーエンス社製のレーザーフォーカス変位計 L T 8020 で測定した。また、体積抵抗値は三菱化学製デジタルマルチメータロテスターで測定して、膜厚換算して算出した。これらの測定結果を表 1 に示した。

10

表 1

	線幅 (μm)	抵抗値 (Ω/sq) 膜厚 $25\mu\text{m}$
実施例 1	25	0.022
実施例 2	30	0.045
実施例 3	28	0.039
実施例 4	40	0.031
比較例 1	180	0.035

産業上の利用可能性

15

本発明の金属コロイド溶液組成物は、非常に分散性に優れ、特に貴金属を用いた場合は非常に粒子径が小さく、このコロイド溶液組成物からなる本発明の導体または半導体パターン形成用インクは、金属同士が接近または接触した導体となり得る微細な配線パターンを半導体または不導体基板上に簡便に形成して電子基盤を製造することができる。

請求の範囲

1. 一般式、X-HLS-HBS-Y, X-HBP-Y または X-HLP-Y [式中, HLS は親水性セグメント, HBS は疎水性セグメント, HBP は疎水性セグメント, HLP は親水性セグメントを表し, X, Y はそれぞれ水素, アルキル基, フェニル基, メルカプト基, シラノール基, 金属アルコキシ, アルコキシ基, スルフィド基, アセチル基, アセタール基, アルデヒド基, チオアルデヒド基, オキソ基, チオキソ基, ヒドロペルオキシ基, アミノ基, イミノ基, ヒドラジノ基, カルボキシ基, チオカルボキシ基, ジチオカルボキシ基, スルホ基, スルフィノ基, スルフェノ基, オキシカルボニル基, ハロホルミル基, カルバモイル基, ヒドラジノカルボニル基, アミジノ基, シアノ基, ニトリロ基, イソシアノ基, シアナト基, イソシアナト基, チオシアナト基, イソチオシアナト基, メタクリロイル基, アリル基を有するアルキル基, 活性エステルアジド基, ビオチン基, オリゴ糖, アミノ酸, ビニルベンジル基, メタクリロイル基, アクリロイル基またはこれらの誘導体を表す] で表される高分子保護剤が, 金属, 複合金属酸化物, 少なくとも 2 種類の金属からなる固溶体またはコア・シェル構造をもつ金属クラスターの表面に吸着してなる分散安定化された微粒子を少なくとも 1 種類含むことを特徴とする金属コロイド溶液組成物。
2. 前記親水性セグメント HLS および親水性セグメント HLP がポリエチレングリコール, ポリプロピレングリコール, ポリビニルアルコール, ポリ(メタ)アクリル酸, ポリビニルピリジン, ポリビニルピロリドン, ポリアクリルアミド, ポリジメチルアクリルアミド, ポリメチルビニルエーテル, これらの共重合体またはこれらの誘導体であり, 前記疎水性セグメント HBS および疎水性セグメント HBP がポリラクチド, ポリグリコリド, ポリ(ブチロラクトン), ポリ(バレロラクトン), ポリプロピレングリコール, ポリ(α -アミノ酸), ポリメチルメタクリレート, ポリエチルメタクリレート, ポリスチレン, ポリ(α -メチルスチレン), ポリイソプレン, ポリブタジエン, ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ酢酸ビニル, これらの共重合体またはこれ

らの誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載の金属コロイド溶液組成物

3. 前記高分子保護剤がポリエチレングリコールの片末端または両末端に
5 アミノ基, メルカプト基, シラノール基, アセチル基, アセタール基またはこ
れらの誘導体が結合してなるものであることを特徴とする請求項 1 または請
求項 2 記載の金属コロイド溶液組成物。

4. アルコール, 界面活性剤, 防腐剤およびキレート剤の少なくとも 1 種
10 類を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の金属コ
ロイド溶液組成物。

5. 光, 熱または電子線エネルギーを照射することにより重合反応を起こ
し硬化し得る硬化性化合物または熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする請求項
15 1 から請求項 4 のいずれかに記載の金属コロイド溶液組成物。

6. 前記硬化性化合物が硬化した後, 導電性高分子となることを特徴とす
る請求項 5 記載の金属コロイド溶液組成物。

7. 導電性高分子の電子伝導性を向上させるドーパントまたは重合硬化物
20 の前駆体の重合促進剤を含むことを特徴とする請求項 6 記載の金属コロイド
溶液組成物。

8. 導電性コロイドおよび溶媒に可溶な導電性高分子を含むことを特徴と
25 する請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の金属コロイド溶液組成物。

9. 請求項 1 から請求項 8 のいずれかに記載の金属コロイド溶液組成物か
らなることを特徴とする導体または半導体パターン形成用インク。

10. 請求項 9 に記載のインクを用いて、半導体または不導体基板上に、
導体または半導体パターンを形成してなることを特徴とする電子基盤。

11. 請求項 9 に記載のインクを用いて、半導体または不導体基板上に、
5 導体または半導体パターンを形成することを特徴とする電子基盤の作成方法。

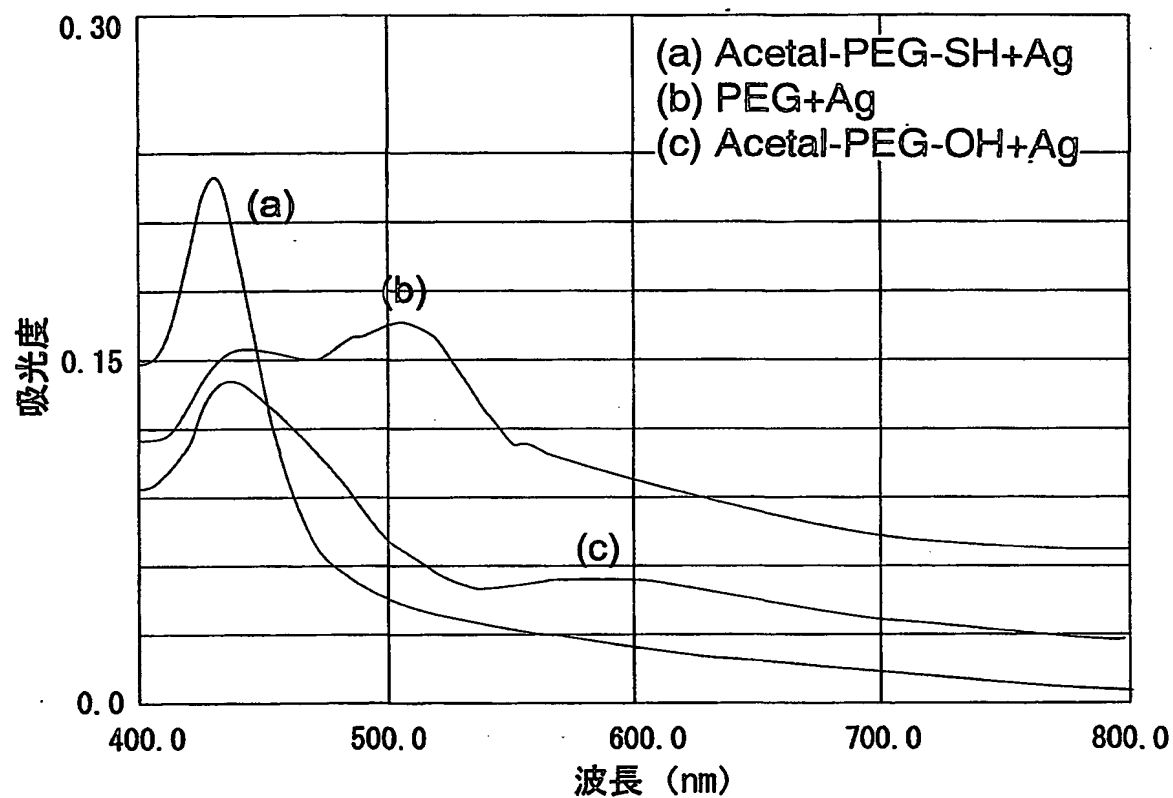
12. 半導体または不導体基板上に導体または半導体パターンを形成する
方法であって、請求項 9 に記載のインクを基板上に所望のパターン状に被覆し
た後、光、熱または電子線エネルギーを照射することにより硬化させることを
10 特徴とする導体または半導体パターン形成方法。

13. 半導体または不導体基板上に導体または半導体パターンを形成する
方法であって、請求項 9 に記載のインクを基板上に所望のパターン状に被覆し
た後、光、熱または化学処理を施してインクに含まれる有機化合物の一部ある
15 いは全てを除去することによって金属粒子同士を接近あるいは接触させること
を特徴とする導体または半導体パターン形成方法。

14. 請求項 13 に記載のパターン形成方法であって、光、熱または化学
処理を施してインクに含まれる有機化合物の一部あるいは全てを除去すること
20 によって、金属に対する有機化合物の重量百分率を 80%以下にすることを特
徴とする導体または半導体パターン形成方法。

2/4

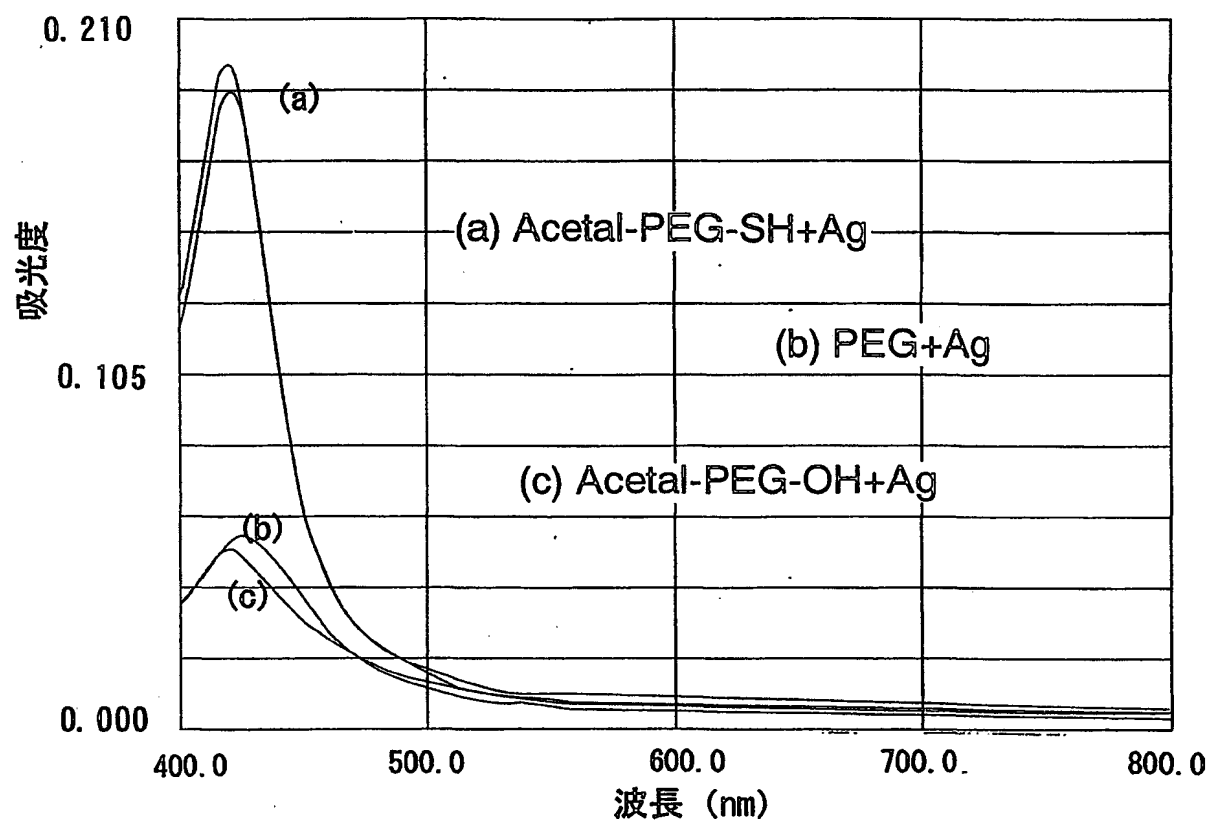
第 2 図



(a)Acetal-PEG-SH + Ag,(b)PEG+ Ag ,および(c)Acetal-PEG-OH + Agの
THF溶液中でのUV吸収スペクトル

3/4

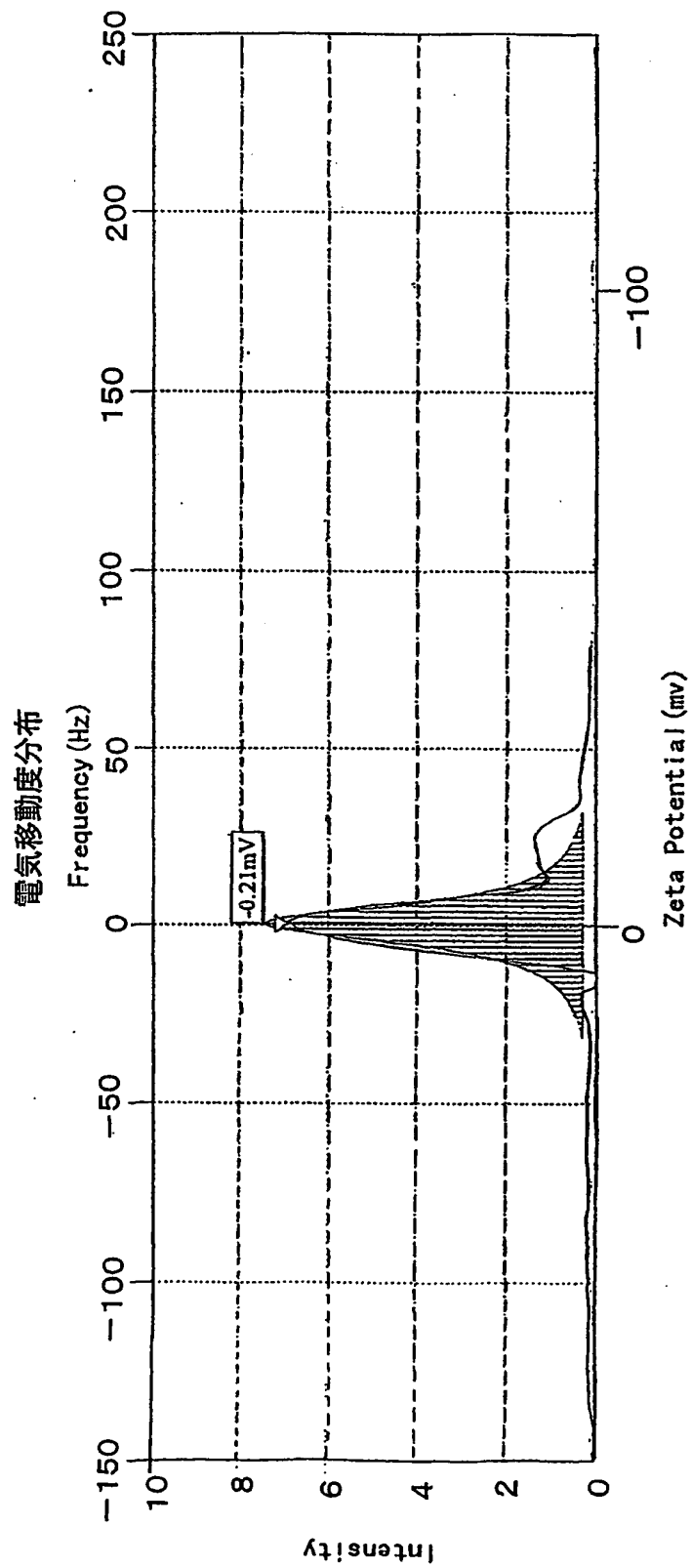
第 3 図



(a)Acetal-PEG-SH+Ag,(b)PEG+ Ag ,および(c)Acetal-PEG-OH + Agの
3 回遠心操作後のUV吸収スペクトル

4/4

第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ B22F9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ B22F9/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-160210 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Par. No. [0003], [0013], [0018] (Family: none)	1-14
Y	EP 0858854 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 19 June, 1998 (19.06.98), & JP 10-292065 A	1-14
Y	P. Wuelfing, J. Am. Chem. Soc., 120(48), pages 12696 to 12697, (1998); page 126696, left column	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 02 October, 2001 (02.10.01)		Date of mailing of the international search report 16 October, 2001 (16.10.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 01/06655

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B22F9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B22F9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	次頁参照	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.01

国際調査報告の発送日

16.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区般が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一正

電話番号 03-3581-1101 内線 6729

4K

7454

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-160210 A (三ツ星ベルト 株式会社) 13. 6月. 2000 (13. 06. 00) 段落0003、13、18 (ファミリーなし)	1-14
Y	EP 0858854 A (Mitsuboshi Belting Ltd) 19. 06. 1998 (19. 06. 98) & JP, 10-292065, A	1-14
Y	PWuelfing, J. Am. Chem. Soc. 120(48), 12696-12697 (1998) 126696 頁左欄	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.